

~~200~~  
~~564~~  
~~52~~

DEUTSCHES REICH

EXAMINER'S

COPY

Div. 6



AUSGEGEBEN AM  
 9. DEZEMBER 1929

REICHSPATENTAMT  
**PATENTSCHRIFT**

№ 487014

KLASSE 12o GRUPPE 17

I 32474 IVa/12<sup>04</sup>

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 14. November 1929

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.\*)

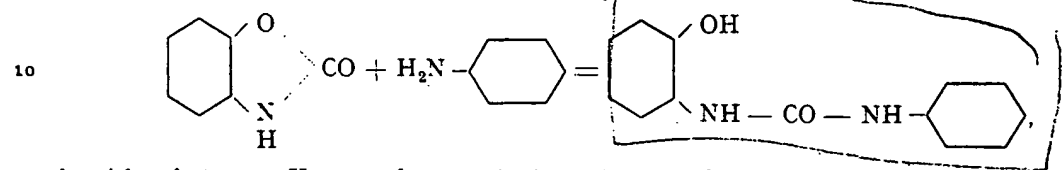
Verfahren zur Darstellung von Harnstoffderivaten

Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Oktober 1927 ab

Bei der Kondensation von 1-Keto-1, 2-dihydrobenzoxazol (Carbonyl-o-aminophenol) mit Anilin entsteht nach Young und Dunstan (Chemisches Zentralblatt 1908 II, S. 522) symmetrischer Diphenylharnstoff. Eine Nachprüfung bestätigte die Richtigkeit dieser Angabe, obgleich v. Chelmicki (Journ. für prak-

tische Chemie 42 [1890] S. 440) und E. v. Meyer (Journ. für praktische Chemie 92 [1915], S. 260) bei dieser Kondensation 1-Anilo-1, 2-dihydrobenzoxazol erhalten haben wollen.

Wahrscheinlich entsteht bei der Reaktion zunächst 2-Oxydiphenylharnstoff:



der sich sofort unter Kernwanderung mit einem zweiten Molekül Anilin zu symmetrischem Diphenylharnstoff umsetzt, während 2-Amino-1-oxybenzol frei wird.

Die Kondensation führt man zweckmäßig aus, indem man äquivalente Mengen des negativ substituierten 1-Keto-1, 2-dihydrobenzoxazols (Carbonyl-o-aminophenols) und des Arylamins zusammenschmilzt oder in einem geeigneten Lösungsmittel erhitzt.

Des als Zwischenprodukt anzunehmenden 2-Oxydiphenylharnstoffs konnte man bisher nicht habhaft werden.

Beispiel 1

Wie nun gefunden wurde, bleibt bei der Umsetzung negativ substituierter Derivate des 1-Keto-1, 2-dihydrobenzoxazols (Carbonyl-o-aminophenols) mit Arylaminen die Reaktion bei der ersten Phase stehen, und man erhält mit größter Leichtigkeit und vorzüglicher Ausbeute das primäre Kondensationsprodukt. Man kann auf diesem Wege eine große Anzahl neuer Harnstoffderivate darstellen, die bei der Fabrikation von Farbstoffen, photographischen Entwicklern und Arzneimitteln Verwendung finden sollen.

18 Teile Carbonyl-4-nitro-2-aminophenol vom Schmelzpunkt 228°, dargestellt durch Behandeln einer alkalischen Lösung von 4-Nitro-2-aminophenol mit Phosgen, werden mit 9,3 Teilen Anilin auf etwa 130° erhitzt, wobei die Verbindungen zusammenschmelzen. Beim weiteren Erhitzen auf 145 bis 150° erstarrt die Schmelze. Sie besteht aus quantitativ gebildetem 2-Oxy-5-nitrodiphenylharnstoff. Die durch Umkristallisieren aus Eisessig erhaltenen gelben Kristalle schmelzen unter Zersetzen bei

\*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Otto Siebert in Dessau und Dr. Max Raack in Dessau-Ziebikg.

ed

Best Available Copy

212°. Die Verbindung bildet mit Alkalien lösliche gelbe Salze.

#### Beispiel 2

5 22,5 Teile Carbonyl-4, 6-dinitro-2-aminophenol vom Schmelzpunkt 220°, erhältlich durch Behandeln einer alkalischen Lösung von 4,6-Dinitro-2-aminophenol mit Phosgen, werden mit 14,3 Teilen 1-Aminonaphthalin in 200 Teilen  
10 Alkohol 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der ausgeschiedene 2-Oxy-3, 5-dinitrophenyl-1-naphthylharnstoff wird heiß abgesaugt. Aus Eisessig scheidet sich die Verbindung in gelben Kristallen vom Zersetzungspunkt 230° ab; sie  
15 bildet mit Alkalien sehr schwer lösliche rotbraune Salze.

#### Beispiel 3

18 Teile Carbonyl-4-nitro-2-aminophenol werden mit 10,9 Teilen 3-Aminophenol auf etwa  
20 155° erwärmt, wobei die Verbindungen zusammenschmelzen. Beim weiteren Erhitzen auf 160 bis 165° erstarrt die Schmelze. Es hat sich quantitativ 2, 3'-Dioxy-5-nitrodiphenyl-  
25 harnstoff gebildet, der aus verdünntem Alkohol in gelben Kristallen vom Zersetzungspunkt

205° gewonnen wird. Er löst sich leicht mit gelber Farbe in Alkalien und verbindet sich mit Diazverbindungen zu Farbstoffen.

#### Beispiel 4

21,5 Teile Carbonyl-4-chlor-6-nitro-2-aminophenol vom Schmelzpunkt 257°, gewonnen durch Behandeln einer alkalischen Lösung von  
35 4-Chlor-6-nitro-2-aminophenol mit Phosgen, werden mit 9,3 Teilen Anilin erhitzt, bis bei etwa 140° Zusammenschmelzen eintritt. Beim Erhitzen auf 160 bis 165° erstarrt die Schmelze quantitativ zum 2-Oxy-3-nitro-5-chlordiphenyl-  
40 harnstoff, der aus alkoholischer Lösung sich in roten Kristallen vom Zersetzungspunkt 188 bis 189° abscheidet und mit Alkalien schwer lösliche rotbraune Salze liefert.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Harnstoffderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man äquivalente Mengen negativ substituierter 1-Keto-1, 2-dihydrobenzoxazole (Carbonyl-o-aminophenole) und Arylamine für  
50 sich oder in Lösungsmitteln erhitzt.